Reprinted from:

PHYSICA

VOLUME 46 (1970) No. 2

THEORIE STATISTIQUE DU MOUVEMENT DE TRANSLATION DES ATOMES DANS UN LIQUIDE SIMPLE

II. MODÈLE DE LA CAGE MOBILE ET DÉFORMABLE

L. BONAMY et L. GALATRY

Besançon 1969

NORTH HOLLAND

AMSTERDAM

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Physica **46** (1970) 251–270 © *North-Holland Publishing Co., Amsterdam*

THEORIE STATISTIQUE DU MOUVEMENT DE TRANSLATION DES ATOMES DANS UN LIQUIDE SIMPLE

II. MODÈLE DE LA CAGE MOBILE ET DÉFORMABLE†

L. BONAMY‡ et L. GALATRY

Groupe de Physique Moleculaire, Faculté des Sciences, 25–Besançon, France

Reçu le 17 juin 1969

Résumé

La théorie développée dans un précédent travail pour calculer la fonction de corrélation de la vitesse d'un atome ou d'une molécule sphérique dans un liquide a été généralisée pour tenir compte du fait que la cage qui entoure l'atome étudié est en fait mobile et déformable. De plus cette déformation dépend de la vitesse initiale de l'atome. Pour tenir compte de cet effet on a introduit la possibilité d'un échange irréversible de moment cinétique entre l'atome et les plus proches voisins qu'il rencontre dans sa trajectoire.

Le caractère irréversible de cet échange est dû au fait que les plus proches voisins sont eux-mêmes en contact thermique avec tout le reste du liquide. En introduisant également, comme il avait été fait dans le précédent travail, le caractère irréversible des échanges d'énergie entre l'atome et son entourage, on obtient ainsi deux équations intégro-différentielles couplées. La solution de ces équations fournit pour la fonction de corrélation de la vitesse un spectre possédant un maximum et, au moins, un épaulement, qui sont interprétés comme des manifestations du comportement collectif de l'ensemble de l'atome et de sa cage et du mouvement d'oscillation individuel de l'atome lui-même dans sa cage. Il existe un bon accord quantitatif entre le spectre qui est calculé par cette méthode et celui obtenu, pour les mêmes conditions par simulation par la dynamique moléculaire (argon liquide) ou par diffusion des neutrons (sodium liquide).

Synopsis

The theory developed in a previous paper to calculate the correlation function of the velocity of an atom or of a spherical molecule in a liquid, has been generalized to introduce the mobility and the softness of the cage which contains the atom under study. Moreover, the deformation of the cage depends upon the initial velocity of the atom. To take into account this effect, the possibility of an irreversible exchange of kinetic momentum between the atom and the nearest neighbours that it knocks on

† Le contenu de cet article constitue une partie d'une thèse de Doctorat d'Etat soutenue par l'un des auteurs (L.B.) et enregistrée sous le No AO 3213 par le "Service de Documentation", CNRS, 15, Quai Anatole France, Paris.

‡ Attaché de Recherches au CNRS.

its way, has been introduced. The irreversible character of this exchange is due to the fact that the nearest neighbours themselves are in thermal contact with the whole liquid. By also introducing, as it was done in the previous work, the irreversibility of the energy exchanges between the atom and its environment, one gets two coupled integral equations. The solution of these equations yields for the correlation function of the velocity a spectrum which exhibits a maximum and at least one shoulder. These are interpreted as corresponding respectively to the collective behaviour of the couple formed by the atom and its cage and to the individual oscillatory motion of the atom itself in the cage. There exists a good quantitative agreement between the spectrum calculated in this theory and the spectrum obtained, for the same physical conditions, by simulation from the molecular dynamics (liquid argon) or by scattering of neutrons (liquid sodium).

1. *Introduction.* Dans un précédent travail[1]) (article I), on a présenté un calcul de la fonction de corrélation du vecteur vitesse d'un atome dans un liquide monoatomique. Ce calcul fait intervenir en particulier la densité de probabilité conditionelle $f^{(0c)}_{N-1}(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V}; t|\boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)$ de réalisation, à l'instant t, de la configuration $\boldsymbol{X} \equiv (\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3 \ldots)$ et $\boldsymbol{V} \equiv (\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \boldsymbol{v}_3 \ldots)$ des $N - 1$ atomes du liquide autres que l'atome a étudié, sachant que ce dernier était caractérisé par la coordonnée $\boldsymbol{x}^0$ et la vitesse $\boldsymbol{v}^0$ à l'instant zéro, et ceci dans le cas où l'évolution de l'atome a dans le liquide s'effectuerait sans dissipation énergétique. La fonction $f^{(0c)}_{N-1}$ intervient dans le calcul des propriétés statistiques de la vitesse $\boldsymbol{v}$ de a, en particulier par l'intermédiaire de l'intégrale

$$\boldsymbol{F}_c = \int f^{(0c)}_{N-1}(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V}; t|\boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)\, \boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X})\, \mathrm{d}\boldsymbol{X}\, \mathrm{d}\boldsymbol{V},$$

où $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X})$ est la force qui s'exerce, pour une configuration $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X})$ fixée, entre l'atome a et le reste du liquide. La quantité $\boldsymbol{F}_c$ dépend donc *a priori*, à la fois de l'instant t et de la position et de la vitesse de l'atome a à l'instant initial. Elle définit la force de cage et, dans l'article I, on a supposé que $\boldsymbol{F}_c$ avait un caractère centripète par rapport à un point fixe (qui pourrait être le point $\boldsymbol{x}^0$), appelé centre de cage, mais on a négligé sa dépendance éventuelle par rapport à t et à $\boldsymbol{v}^0$.

Le fait que $\boldsymbol{F}_c$ ne soit pas identiquement nul (ce qui correspondrait à l'homogéneité et à l'isotropie moyenne du liquide) traduit l'influence de l'inertie des atomes voisins de l'atome a, qui ne peuvent pas suivre instantanément l'atome a dans ses déplacements.

On a vu alors (cf. article I) que l'on ne pouvait rendre compte correctement du comportement de la fonction de corrélation $\Phi(t)$ de la vitesse de l'atome a que pour les durées inférieures à la durée $\pi/2\omega_0$, qui est nécessaire à cet atome pour parcourir le rayon de la cage ainsi introduite (ω_0 est la pulsation du mouvement, supposé harmonique, de l'atome a sous l'influence de $\boldsymbol{F}_c$). Pour des durées supérieures à $\pi/2\omega_0$ la fonction $\Phi(t)$ ainsi calculée présente des oscillations qui s'amortissent trop lentement par rapport au

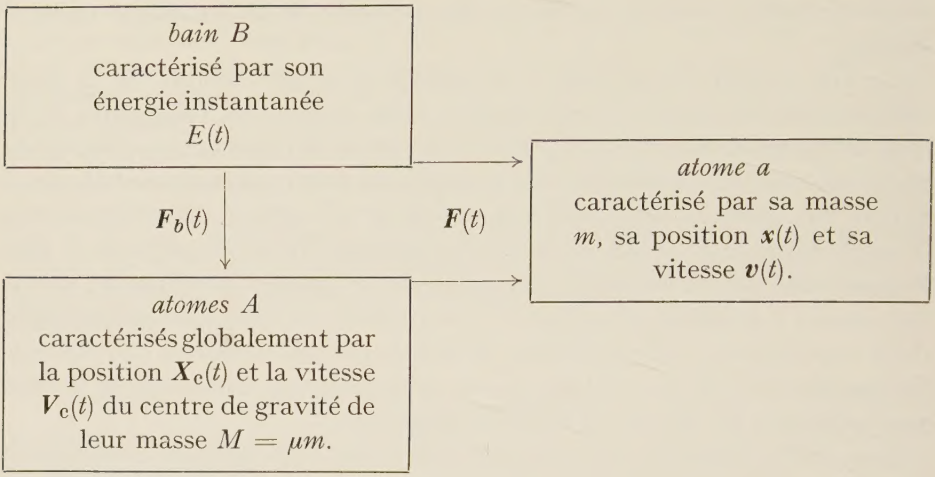
comportement de $\Phi(t)$ déterminé par les méthodes de la dynamique moléculaire[2]).

Ce fait traduit l'impuissance du modèle à rendre compte de la lente diffusion de l'atome a par déformation, puis destruction progressive de la cage définie par la fonction $f_{N-1}^{(0c)}(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V}; 0 \mid \boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)$. En effet la cage déterminée par la position de a à l'instant 0 a tendance, si $\boldsymbol{v}^0$ est suffisamment élevée, à perdre aux instants ultérieurs le souvenir de sa configuration initiale. En d'autres termes, si l'atome a possède un moment cinétique suffisant, il aura la possibilité de communiquer une partie de ce moment cinétique à l'atome vers lequel il se dirige à l'instant 0, créant ainsi une distorsion considérable de la cage initiale. Cette distorsion est décrite par une évolution complexe de la fonction $f_{N-1}^{(0c)}(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V}; t \mid \boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)$; et cette évolution elle-même se traduit par le fait que $\boldsymbol{F}_c$ dépend en réalité de $\boldsymbol{v}^0$ et de t.

C'est cette dépendance que l'on introduira dans le paragraphe 2 du présent travail, par l'intermédiaire de la fonction de corrélation de $\boldsymbol{v}^0$ et de la vitesse moyenne $\boldsymbol{V}_c(t)$ du centre de gravité de l'ensemble des atomes entraînés par l'atome a. Le calcul du spectre des vitesses de l'atome a sera alors effectué dans le cadre du nouveau modèle ainsi développé en adoptant, pour la fonction de corrélation de la fluctuation $\delta\boldsymbol{F}$ de la force agissant sur a, la décroissance exponentielle qui rend compte correctement, comme on l'a vu en I, du comportement de $\Phi(t)$ pour des durées inférieures à $\pi/2\omega_0$ (paragraphe 3).

Enfin on verra dans le paragraphe 4 que cette amélioration du modèle de cage permet de rendre compte qualitativement des particularités du spectre des vitesses de l'argon liquide et du sodium liquide qui n'avaient pas jusqu'ici reçues d'interprétation.

2. *Etablissement et résolution des équations pilotes.* 2.1. Généralités. Dans ce travail on va faire intervenir de façon explicite la courte portée des interactions moléculaires qui entraîne que la force à laquelle est soumis l'atome de référence a n'est pratiquement due qu'à ses plus proches voisins. Cette remarque nous conduit à décrire l'état dynamique microscopique d'un liquide en séparant parmi ces plus proches voisins, ceux qui sont effectivement entraînés par le mouvement de translation de cet atome a. Le nombre μ de ces atomes entraînés sera appelé *nombre de coordination dynamique* du liquide. Cet ensemble d' atomes, désigné par A, constituera un système distinct de l'ensemble B des autres atomes du bain et aura pour rôle d'effectuer le couplage dynamique entre ces atomes B et l'atome a d'après le schéma suivant:



Nota. A n'est pas constitué de l'ensemble des atomes qui interagissent avec a, mais seulement de la fraction de cet ensemble qui est entraînée par le mouvement de a. Les atomes voisins de a, mais qui ne sont pas entraînés par a sont inclus dans B et interagissent néanmoins avec a. D'où la présence de la flèche $B \rightarrow a$.

Rappelons que si l'on note par une barre $\overline{(\ldots)}^{(a)}$ l'opération de moyenne sur les états possibles de l'atome a et par un crochet $(\langle \ldots \rangle_{0c})$ l'opération de moyenne sur les états du reste du liquide $(A + B)$ lorsqu'il est en état d'équilibre conservatif compte tenu de la présence de l'atome a, on sait alors que l'on peut écrire symboliquement (équations (2.3), (2.8) et (2.11) de l'article I) :

$$\dot{\Phi}(t) = \overline{(m\boldsymbol{v}^2)}^{(a)-1}\{\overline{\boldsymbol{v}(0)\,.\,\boldsymbol{F}_c(t)}^{(a)} - \overline{\beta\boldsymbol{v}(0)\,.\,\langle \Delta E(0 \rightarrow t)\ \boldsymbol{F}(t)\rangle_{0c}}^{(a)}\}. \qquad (1)$$

La force $\boldsymbol{F}_c(t)$, appelée force de cage est définie comme la moyenne de la force à laquelle est soumis l'atome a à l'instant t, moyenne prise sur l'ensemble des positions $\boldsymbol{X}$ et des vitesses $\boldsymbol{V}$ des atomes du reste du liquide $(A + B)$ en équilibre conservatif compte tenu de la présence initiale de l'atome a au point $(\boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0)$:

$$\boldsymbol{F}_c(\boldsymbol{x}; t\,|\,\boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0) \equiv \langle \boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X})\rangle_{0c} =$$
$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{X}\,\mathrm{d}\boldsymbol{V}\, f_{N-1}^{(0c)}(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V}; t\,|\,\boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)\ \boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{X}). \qquad (2)$$

Par ailleurs, $\Delta E(0 \rightarrow t)$ désigne l'énergie moyenne transférée de a à l'ensemble $(A + B)$ entre les instants 0 et t sachant d'une part, que a se trouve aux points $(\boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0)$ à $t = 0$ et $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v})$ à t, et d'autre part que $(A + B)$ se trouve en $(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V})$ à l'instant t.

Rappelons encore que dans l'équation (1), t doit être supérieur à la durée τ_1 nécessaire à l'homogénéisation de ΔE sur l'ensemble $(A + B)$.

2.2. Introduction de la mobilité de la cage. La fonction de distribution $f_{N-1}^{(0c)}(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{V}; t \mid \boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)$, dépendante du temps, possède à l'instant t un maximum pour un ensemble de valeurs de $(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3 \ldots) \equiv \boldsymbol{X}$ qui reconstitue, à cet instant t, la configuration la plus probable de la cage, éventuellement translatée et déformée par rapport à la configuration la plus probable pour $t = 0$. Au lieu de chercher à étudier cette dépendance fort complexe, on la schématisera en posant que la force $\boldsymbol{F}_c(\boldsymbol{x}; t \mid \boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0)$, calculée à l'aide de $f_{N-1}^{(0c)}$ (cf. équation (2)) est en fait une fonction de $\boldsymbol{x} - \boldsymbol{X}_c(t)$ où $\boldsymbol{X}_c(t)$ est la position moyenne du centre de gravité de l'ensemble A des atomes qui sont entraînés par a dans son mouvement à partir de $t = 0$. Dans l'hypothèse du caractère harmonique du mouvement de l'atome a dans cette cage mobile on posera alors (cf. équation (2.19) de I):

$$\boldsymbol{F}_c(\boldsymbol{x}; t \mid \boldsymbol{x}^0, \boldsymbol{v}^0; 0) = -m\omega_0^2(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{X}_c). \tag{3}$$

Le calcul de l'énergie moyenne $\Delta E(0 \to t)$ dissipée par l'atome a dans l'ensemble $(A + B)$ entre les instants 0 et t peut alors s'effectuer de façon analogue à celle qui a été présentée dans I à condition toutefois de remplacer, dans l'équation (1), la vitesse instantanée absolue de l'atome a, soit $\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v}(t')$ par la vitesse instantanée relative de a par rapport au point $\boldsymbol{X}_c(t)$ qui repère à l'instant t la moyenne, prise à l'aide de la fonction de distribution du système $(A + B)$, de la position du centre de gravité du système A. Ceci revient à exprimer que la fluctuation $\delta\boldsymbol{F}$ de la force $\boldsymbol{F}$, qui contribue à ΔE, travaille en fait contre le mouvement de a dans des axes mobiles de vitesse d'entraînement $\boldsymbol{V}_c$ par rapport à l'observateur. Un calcul analogue à celui de I permet alors d'obtenir l'équation suivante pour la fonction de corrélation $\Phi(t)$ de la vitesse absolue $\boldsymbol{v}$ (c'est l'équation (2.18) de I où $\boldsymbol{v}$ (t') a été remplacé par $\boldsymbol{v}(t') - \boldsymbol{V}_c(t')$ et $\boldsymbol{F}_c$ par sa nouvelle expression (3)):

$$\Phi(t) = -\omega_0^2 \frac{\overline{\boldsymbol{v}(0) \cdot [\boldsymbol{x}(t) - \boldsymbol{X}_c(t)]}^{(a)}}{\overline{\boldsymbol{v}^2}^{(a)}} - \\ - \frac{\beta}{3} \int_0^t \mathrm{d}t' \frac{\overline{\boldsymbol{v}(0) \cdot [\boldsymbol{v}(t') - \boldsymbol{V}_c(t')]}^{(a)}}{\overline{\boldsymbol{v}^2}^{(a)}} \langle \delta\boldsymbol{F}(t) \cdot \delta\boldsymbol{F}(t') \rangle_{0c}.$$

La fluctuation $\delta\boldsymbol{F}$ de la force agissant sur l'atome a reste définie par (2.10) de I et dans les deux cas la moyenne $\langle \ldots \rangle_{0c}$ correspond à un ensemble où les échanges énergétiques entre a et son entourage seraient en moyenne nuls (pas de dissipation). Mais on sait que:

$$\boldsymbol{x}(t) = \boldsymbol{x}(0) + \int_0^t \boldsymbol{v}(t')\, \mathrm{d}t'$$

et:

$$\boldsymbol{X}_c(t) = \boldsymbol{X}_c(0) + \int_0^t \boldsymbol{V}_c(t')\, \mathrm{d}t'.$$

De plus on supposera qu'à l'instant initial on a:

$$\overline{\boldsymbol{v}(0)\,.\,\boldsymbol{x}(0)}^{(a)} = 0 \qquad \text{et} \qquad \overline{\boldsymbol{v}(0)\,.\,\boldsymbol{X}_c(0)}^{(a)} = 0,$$

d'où:

$$\dot{\Phi}(t) = -\omega_0^2 \int_0^t [\Phi(t') - f(t')][1 + \epsilon^* A(t - t')]\, dt', \tag{4}$$

où on a réintroduit à la fois la fonction de corrélation de la fluctuation $\delta\boldsymbol{F}$ considérée comme un processus stationnaire, soit:

$$A(t) = \langle(\delta\boldsymbol{F})^2\rangle_{0c}^{-1}\, \langle\delta\boldsymbol{F}(0)\,.\,\delta\boldsymbol{F}(t)\rangle_{0c} \qquad \text{(équation (2.21) de I)}$$

et la constante sans dimensions:

$$\epsilon^* = \frac{\beta\langle(\delta\boldsymbol{F})^2\rangle_{0c}}{3m\omega_0^2}. \qquad \text{(équation (2.22) de I).}$$

On a aussi fait apparaître la nouvelle fonction:

$$f(t) = \frac{\overline{\boldsymbol{v}(0)\,.\,\boldsymbol{V}_c(t)}^{(a)}}{\overline{\boldsymbol{v}^2}^{(a)}} \tag{5}$$

qui décrit la corrélation entre la vitesse de translation de a à l'instant 0 et celle du centre de gravité des atomes A à l'instant t. Cette fonction décrit aussi le transfert progressif du moment cinétique initial de a vers l'ensemble des atomes A qui assurent la liaison dynamique entre a et le reste du liquide B.

L'équation (4) constitue une première relation entre les fonctions $\Phi(t)$ et $f(t)$. Pour obtenir $\Phi(t)$, il est nécessaire de disposer d'une autre relation.

2.3. Introduction du couplage entre la cage et le reste du liquide. La seconde relation cherchée entre $\Phi(t)$ et $f(t)$ doit exprimer la structure du couplage entre le système A et le reste du liquide B, structure dont on n'a pas encore tenu compte explicitement. Pour obtenir cette relation on écrira le principe de conservation du moment cinétique, entre les instants 0 et t, pour l'ensemble du liquide $(a + A + B)$. Il vient ainsi:

$$m\boldsymbol{v}(t) + M\boldsymbol{V}_c(t) + \langle\Delta\boldsymbol{P}(0 \to t)\rangle_{AB} = m\boldsymbol{v}(0) + M\boldsymbol{V}_c(0), \tag{6}$$

où $\langle\Delta\boldsymbol{P}(0 \to t)\rangle_{AB}$ désigne la quantité de mouvement transférée sur B entre 0 et t, après moyenne sur les divers états possibles du système $(A + B)$. On a:

$$\langle\Delta\boldsymbol{P}(0 \to t)\rangle_{AB} = -\langle\int_0^t \boldsymbol{F}_b(t')\, dt'\rangle_{AB} = -\int_0^t \langle\boldsymbol{F}_b(t')\rangle_{AB}\, dt'.$$

Dans cette expression $\boldsymbol{F}_b$ désignerait en toute rigueur la force à laquelle est soumis l'ensemble $(a + A)$ de la part du bain. Mais nous savons que la

courte portée des interactions atomiques fait en sorte que cette force ne s'exerce que sur les atomes A, qui sont situés entre a et B.

Il importe de remarquer que l'introduction explicite de ce couplage dynamique entre A et B implique que l'énergie moyenne $\Delta E\ (0 \to t)$ perdue par a est d'abord partiellement transférée à A par la fluctuation $\delta \boldsymbol{F} = \boldsymbol{F} - \boldsymbol{F}_c$, et est ensuite répartie de façon homogène entre A et B par $\boldsymbol{F}_b$.Or, la validité de l'équation (1), et donc celle de (4), suppose que t est supérieur au temps τ_1 nécessaire pour effectuer cette homogénéisation, temps à partir duquel on a considéré que l'ensemble $(A + B)$ est décrit par la fonction $f_{N-1}^{(0c)} \cdot e^{-\beta \Delta E(0 \to t)}$ (équation (2.6) de I). Il importe donc que la force $\boldsymbol{F}_b$, qui assure l'homogénéisation de ΔE, ait un temps de corrélation inférieur ou au plus égal à τ_1. Notons que cette condition nécessaire sera vérifiée si $\boldsymbol{F}_b$ fluctue plus rapidement, ou aussi rapidement, que $\delta \boldsymbol{F}$, dont le temps de corrélation définit τ_1. Cette circonstance est assurée par le fait que $\boldsymbol{F}_b$ est due à l'ensemble des atomes de B interagissant avec A et qui sont plus nombreux que les seuls p.p.v. de a responsables de $\delta \boldsymbol{F}$.

Cette description du liquide permet de considérer A comme une véritable particule brownienne de masse M se déplaçant à la vitesse $\boldsymbol{V}_c$ dans le reste du liquide qui exerce sur elle une force de freinage de type visqueux caractérisée par un coefficient γ. On aura donc:

$$\langle \boldsymbol{F}_b(t') \rangle_{AB} = -\gamma \boldsymbol{V}_c(t'). \tag{7}$$

En multipliant l'équation (6) par $\boldsymbol{v}(0)$ et en prenant la moyenne sur l'évolution réelle de l'atome a, il vient:

$$\Phi(t) + \mu f(t) + \omega_2 \int_0^t f(t')\, dt' = 1, \tag{8}$$

où on a posé:

$$\mu = \frac{M}{m} \qquad \text{et} \qquad \omega_2 = \frac{\gamma}{m}. \tag{9}$$

Pour obtenir cette expression, on a fait: $\overbrace{\boldsymbol{v}(0) \cdot \boldsymbol{V}_c(0)}^{(a)} = 0$ puisque l'on peut supposer que les distributions des valeurs initiales de $\boldsymbol{v}$ et de $\boldsymbol{V}_c$ sont sans corrélations.

L'équation (8) constitue la seconde relation cherchée entre $\Phi(t)$ et $f(t)$. L'existence d'un tel couplage entre ces deux fonctions montre que $f(t)$, qui rend compte comme le montre (5) du mouvement et de la déformation de la cage elle-même, dépend elle aussi comme $\Phi(t)$ de toute l'évolution antérieure du système total.

2.4. Résolution des équations d'évolution pour $\Phi(t)$. Les deux équations (4) et (8), exprimant les évolutions de $\Phi(t)$ et de $f(t)$ peuvent s'écrire après introduction de:

$$K(t) = \omega_0^2 [1 + \epsilon^* A(t)] \tag{10}$$

dans (4) et dérivation de (8) par rapport au temps:

$$\dot{\Phi}(t) = -\int_0^t [\Phi(\tau) - f(\tau)]\, K(t-\tau)\, \mathrm{d}\tau;$$

$$\dot{\Phi}(t) + \mu\dot{f}(t) + \omega_2 f(t) = 0.$$

La résolution de ce système est immédiate par transformation de Laplace. On trouve ainsi en introduisant:

$$\tilde{f}(p) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pt} f(t)\, \mathrm{d}t$$

ainsi que les transformées de Laplace $\varphi(p)$ et $k(p)$ de $\Phi(t)$ et de $K(t)$:

$$[p + k(p)]\, \varphi(p) - 1 = \tilde{f}(p)\, k(p);$$

$$1 - p\varphi(p) = (\mu p + \omega_2)\, \tilde{f}(p),$$

où on a utilisé le fait que $\Phi(0) = 1$ et $f(0) = 0$. Par élimination de $\tilde{f}(p)$, il vient:

$$\varphi(p) = \frac{\mu p + \omega_2 + k(p)}{(\mu p + \omega_2)[p + k(p)] + p k(p)}. \tag{11}$$

Notons que cette expression de $\varphi(p)$ se met sous la forme:

$$\varphi(p) = \frac{1}{p + k(p)\left[1 + \dfrac{k(p)}{\mu p + \omega_2}\right]^{-1}},$$

qui montre que la fonction d'autocorrélation $\Phi(t)$ satisfait bien, comme l'exige la théorie générale de Zwanzig[3]), à une équation pilote du type:

$$\dot{\Phi}(t) = -\int_0^t K_1(t-\tau)\, \Phi(\tau)\, \mathrm{d}\tau,$$

où la fonction mémoire $K_1(t)$ a maintenant pour transformée de Laplace:

$$k_1(p) = k(p)\left[1 + \frac{k(p)}{\mu p + \omega_2}\right]^{-1}.$$

Remarquons aussi que, lorsque les atomes du liquide opposent une inertie infinie à l'excitation que constitue un déplacement important de l'atome a, c'est à dire lorsque μ tend vers l'infini, on retrouve bien le cas de la cage fixe traité dans I pour lequel $k_1(p)$ se réduit à $k(p)$.

Rappelons que la relation (10) conduit à:

$$k(p) = \frac{\omega_0^2}{p}\,[1 + \epsilon^* p a(p)],$$

où $a(p)$ désigne la transformée de Laplace de la fonction de corrélation $A(t)$

des fluctuations de la force. De plus, compte tenu des résultats de I, nous ne résoudrons le problème du calcul de $\Phi(t)$ que dans le cas où les fluctuations de la force jouissent des propriétés markovienne et gaussienne, qui est sans doute le plus réaliste de ceux qui ont été envisagés dans I. Nous posons donc:

$$A(t) = e^{-\omega_1 t} \qquad \text{soit} \qquad a(p) = \frac{1}{p + \omega_1}.$$

D'où l'expression suivante de $\varphi(p)$ issue de (11):

$$\varphi(p) = \frac{p(p+\omega_1)(\mu p + \omega_2) + \omega_0^2 [(1+\epsilon^*) p + \omega_1]}{(\mu p + \omega_2)\{p^2(p+\omega_1) + \omega_0^2[(1+\epsilon^*) p + \omega_1]\} + \omega_0^2 p [(1+\epsilon^*) p + \omega_1]}. \tag{12}$$

La complexité de cette expression montre qu'il sera plus aisé, pour la suite des calculs, d'étudier non pas la fonction de corrélation $\Phi(t)$ elle-même, que l'on obtiendrait par transformation de Laplace inverse, mais sa transformée de Fourier $Z(\omega)$, c'est à dire son spectre de fréquence.

3. *Calcul du spectre $Z(\omega)$ des vitesses d'un atome.* Cette fonction sera définie par[4]:

$$Z(\omega) = \int_0^\infty \Phi(t) \cos \omega t \, dt. \tag{13}$$

Elle est reliée, on le voit, à la transformée de Laplace $\varphi(p)$ de la fonction de corrélation $\Phi(t)$ par:

$$Z(\omega) = \mathscr{R}\varphi(i\omega), \tag{14}$$

où $\mathscr{R}$ désigne la partie réelle. Pour la commodité des calculs numériques nous introduirons la fonction réduite $z(\omega)$ de $Z(\omega)$ qui satisfait à $z(0) = 1$, c'est à dire d'après (14):

$$z(\omega) = \frac{Z(\omega)}{Z(0)} = \frac{\mathscr{R}\varphi(i\omega)}{\mathscr{R}\varphi(0)}. \tag{15}$$

Or l'expression (12) de $\varphi(p)$ montre que:

$$\varphi(0) = \omega_2^{-1} \qquad \text{et} \qquad \dot{\varphi}(0) = \omega_0^{-2} - (\mu + 1)\, \omega_2^{-2}, \tag{16}$$

d'où:

$$z(\omega) = \omega_2 \mathscr{R}\varphi(i\omega). \tag{17}$$

Lorsqu'on pose:

$$\epsilon' = 1 + \epsilon^* \qquad \text{et} \qquad \mu' = 1 + \mu, \tag{18}$$

l'expression (12) de $\varphi(p)$ permet d'écrire en introduisant la pulsation réduite:

$$x = \frac{\omega}{\omega_0}; \tag{19}$$

$$z(x) = \frac{x_1^2 x_2^2 + x_2^2(\epsilon^* x_1 x_2 + \epsilon'^2)\, x^2 + \epsilon^* \mu^2 x_1 x_2 x^4}{[x_1 x_2 - (x_1 x_2 + \epsilon' \mu')\, x^2 + \mu x^4]^2 + x^2 [(\mu' x_1 + \epsilon' x_2) - (\mu x_1 + x_2) x^2]^2}. \tag{20}$$

Remarquons que lorsque μ tend vers l'infini on trouve le cas de la cage fixe et indéformable puisqu'alors:

$$z(x) = \frac{\epsilon^* x_1 x_2 x^2}{x^2(1 + \epsilon^* - x^2)^2 + x_1^2(1 - x^2)^2}. \tag{21}$$

Cette expression est identique à celle que l'on obtiendrait en utilisant pour $\varphi(p)$ le résultat (4.5) de I, correspondant au cas de la cage fixe et indéformable et la définition de $z(\omega)$ obtenue par (14) et (15).

Calcul des constantes ω_2 et μ. Il est maintenant nécessaire de préciser comment on calculera les deux constantes ω_2 et μ qui fixent respectivement le coefficient $\gamma(= m\omega_2)$ caractérisant le freinage, par le reste du liquide B, du centre de gravité de l'ensemble constitué par les atomes A et la masse $M(= \mu m)$ de cet ensemble d'atomes (masse effective de la cage).

A cet effet nous rappelerons tout d'abord le résultat bien connu relatif au comportement asymptotique de carré moyen du déplacement d'un atome pour les grandes valeurs de t:

$$\overline{[\boldsymbol{x}(t) - \boldsymbol{x}(0)]^2}^{(a)} \underset{t\to\infty}{\to} 6Dt + C,$$

où D est le coefficient de self-diffusion du liquide. Par ailleurs la définition de la fonction $\Phi(t)$ est telle que:

$$\overline{[\boldsymbol{x}(t) - \boldsymbol{x}(0)]^2}^{(a)} = \int_0^t \int_0^t \overline{\boldsymbol{v}(t_1).\boldsymbol{v}(t_2)}^{(a)}\, \mathrm{d}t_1\, \mathrm{d}t_2 = \frac{6}{\beta m} \int_0^t (t - \tau)\, \Phi(\tau)\, \mathrm{d}\tau.$$

L'identification, pour $t \to \infty$, de ces deux expressions conduit à[5]):

$$D = \frac{1}{\beta m} \int_0^\infty \Phi(\tau)\, \mathrm{d}\tau \qquad \text{et} \qquad C = -\frac{6}{\beta m} \int_0^\infty \tau \Phi(\tau)\, \mathrm{d}\tau.$$

De plus la définition de la transformée de Laplace $\varphi(p)$ de $\Phi(t)$ permet d'écrire:

$$\varphi(0) = \int_0^\infty \Phi(t)\, \mathrm{d}t = \beta m D \qquad \text{et} \qquad \dot{\varphi}(0) = -\int_0^\infty t\Phi(t)\, \mathrm{d}t = \frac{\beta m C}{6}. \tag{22}$$

Ces relations portées dans (16) conduisent aux relations suivantes qui permettent le calcul de ω_2 et de μ à partir de ω_0 et des données expérimentales du coefficient de diffusion D et de la constante C:

$$\omega_2 = \frac{1}{\beta m D} \qquad \text{et} \qquad \mu = \left(\frac{\omega_2}{\omega_0}\right)^2 - \left(\frac{\beta m C}{6}\omega_2^2 + 1\right). \tag{23}$$

4. *Applications.* 4.1. Cas de l'argon liquide. Les expériences de dynamique moléculaire de Rahman [2]) simulant, à $T = 94{,}4$ K, l'argon liquide à la densité 1,374 g/cm^3 ont donné pour $z(x)$ la courbe en trait épais représentée sur la figure 1 où on a introduit la fréquence réduite $x = \omega/\omega_0$ (avec $\omega_0 = 4.10^{12}$ s^{-1}). De plus ce même auteur a trouvé:

$$D = 2{,}43.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s} \qquad \text{et} \qquad C = 0{,}25\ \text{Å}^2,$$

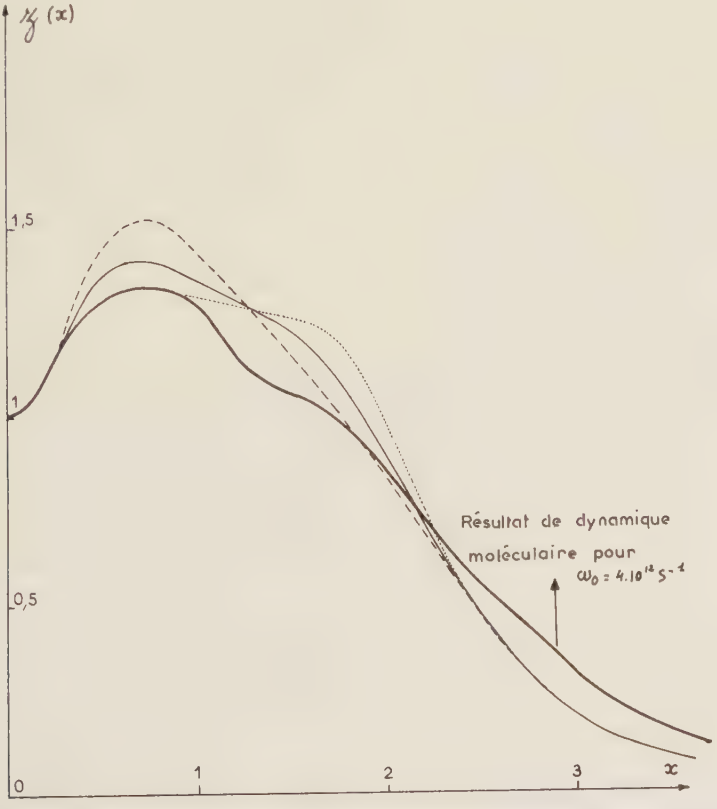


Fig. 1. Le spectre des vitesses d'un atome d'argon dans l'argon liquide. La courbe en trait épais reproduit le résultat de Rahman [2]). Les autres courbes se rapportent aux résultats de la présente théorie pour diverses valeurs du nombre de coordination dynamique μ:

— — — — $\mu = 1$ ——— $\mu = 1{,}3$ ..... $\mu = 1{,}6$

Paramètres: $x_1 = \sqrt{3}$; $x_2 = 2$; $\epsilon^* = 2$

ce qui, pour la constante D est en accord avec les résultats expérimentaux antérieurs. Ceci conduit, d'après (23), à:

$$\omega_2 = 8{,}09 . 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1} \qquad \text{soit} \qquad x_2 = \frac{\omega_2}{\omega_0} \simeq 2 \qquad \text{et} \qquad \mu \simeq 1{,}6.$$

On doit remarquer que le "nombre de coordination dynamique" μ, qui représente le nombre d'atomes constituant la partie de la cage effectivement entraînée par l'atome a n'est pas égal ni même voisin du nombre de coordination statique c (qui est ici de l'ordre de 12). Ces deux nombres de coordination μ et c seraient égaux si l'ensemble des plus proches voisins formait une structure rigide. Le présent résultat ($\mu \simeq 1{,}6$) indique que les atomes formant la paroi de la cage se comportent presque individuellement lorsque

Fig. 2. Le spectre des vitesses d'un atome d'argon dans l'argon liquide. La courbe en trait épais reproduit le résultat de Rahman [2]). Les autres courbes se rapportent aux résultats de la présente théorie pour diverses valeurs du nombre de coordination dynamique μ:

— — — — $\mu = 1$ ——— $\mu = 1{,}3$ ..... $\mu = 1{,}6$

Paramètres: $x_1 = \sqrt{3}$; $x_2 = 2$; $\epsilon^* = 2{,}5$.

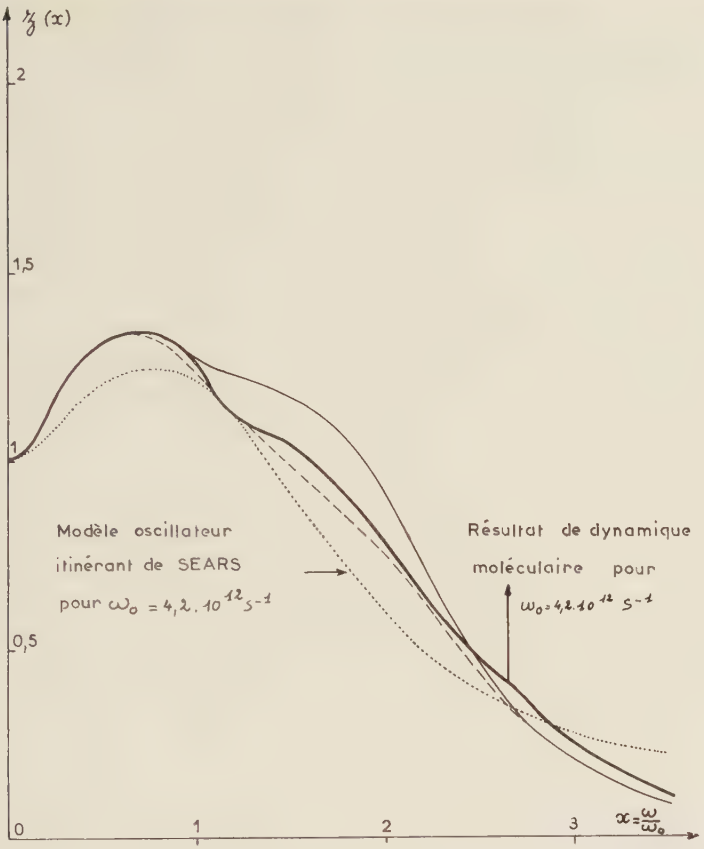


Fig. 3. Le spectre des vitesses d'un atome d'argon dans l'argon liquide. Résultats de la présente théorie pour diverses valeurs des paramètres qui y interviennent:

——— $x_1 = \sqrt{3}$; $x_2 = 1{,}8$; $\epsilon^* = 2$; $\mu = 1$.
— — — $x_1 = \sqrt{3}$; $x_2 = 1{,}9$; $\epsilon^* = 2$; $\mu = 1{,}3$.
——— Résultat de la dynamique moléculaire [2]).
..... Résultat du modèle de l'oscillateur itinérant [6]).

leur état dynamique est mis en jeu par un déplacement de l'atome central a. En revanche il faut souligner que la pulsation ω_0 qui décrit les oscillations de l'atome a dans sa cage a été calculée en tenant compte de la présence simultanée des $c = 12$ atomes placés, en moyenne, sur une sphère de centre fixe entourant cet atome.

Les courbes des figures 1, 2 et 3 représentent la fonction $z(x)$ tracée à partir de l'équation (20) pour diverses valeurs des paramètres x_2, ϵ^*, μ et ω_0. En plus on a représenté sur ces figures en trait épais le spectre des vitesses calculé par Rahman [2]) à l'aide des méthodes de la dynamique moléculaire. On peut remarquer que sur toutes ces figures il existe un accord général satisfaisant entre ce dernier spectre, que l'on peut considérer comme étant

de nature expérimentale, et les spectres obtenus par la présente méthode. Les particularités essentielles des résultats de Rahman (maximum et épaulement) pour $z(x)$ sont bien reproduites par la théorie. Par ailleurs cet accord est obtenu pour des valeurs des paramètres x_2, ϵ^*, μ et ω_0 qui ne sont pas arbitraires mais ont été suggérées, comme on l'a vu ci-dessus, par la comparaison entre le modèle et divers résultats d'expérience.

Relativement à l'interprétation de ces résultats, c'est l'épaulement qui apparaît sur les courbes du côté des grandes valeurs de $x = \omega/\omega_0$ par rapport au maximum central qui est à identifier au maximum des spectres d'origine théorique obtenus par d'autres auteurs [6,7,8]). Il correspond à une oscillation de l'atome a dans sa cage avec une pulsation voisine de ω_0, mais perturbée par les phénomènes de dissipation. A cette oscillation on peut d'ailleurs rattacher la partie initialement périodique de la fonction de corrélation des vitesses $\Phi(t)$ pour $t < \pi/2\omega_0$ (cf. figure 1 de I). Par contre le maximum qui apparaît sur les courbes des figures 1 à 3, pour des fréquences inférieures à la fréquence d'oscillation dans la cage (c'est-à-dire inférieures à la fréquence de l'épaulement), ne semble pas avoir d'équivalence dans les travaux antérieurs; il apparaît dans notre travail comme étant dû au couplage entre le mouvement de l'atome dans sa cage et le mouvement de la cage elle-même ou du moins de la fraction de la masse de la cage qui joue un rôle dynamique

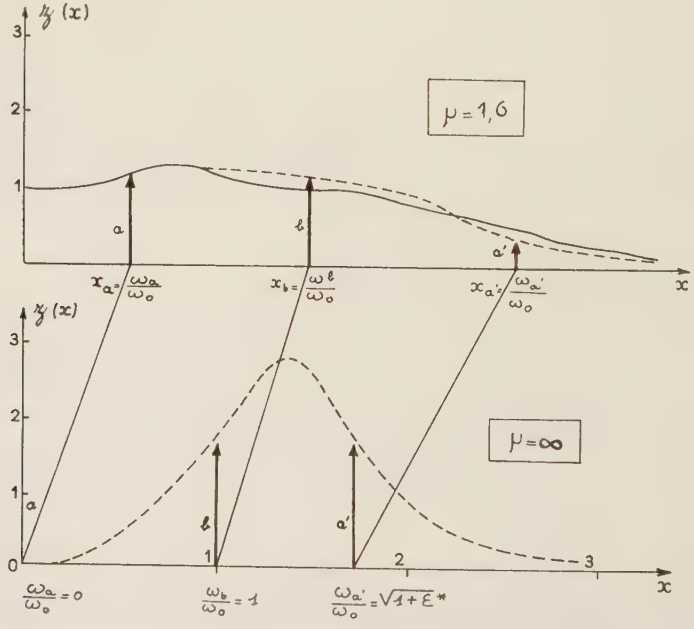


Fig. 4. Evolution schématique du spectre des vitesses d'un atome d'argon dans l'argon liquide lorsqu'on passe du modèle de la cage fixe ($\mu = \infty$) au modèle de la cage mobile et déformable ($\mu = 1{,}6$). Les courbes en pointillés correspondent au présent travail. La courbe en trait plein reproduit les résultats de la dynamique moléculaire [2]).

(soit dans le cas de Ar liquide 1,6 fois la masse d'un atome). A ce maximum de basse fréquence correspond, pour la fonction de corrélation $\Phi(t)$, un plateau qui s'étend à partir de $t \simeq \pi/2\omega_0$ jusqu'à π/ω_0 environ et qui remplace le comportement oscillant attaché au modèle de la cage fixe.

Cette interprétation est mise en évidence de façon schématique sur les diagrammes de la figure 4. Sur cette figure on a marqué par des flèches verticales les fréquences où chacun des deux termes du dénominateur D de de l'équation (20) passe par un minimum. A chacune de ces fréquences correspondrait un maximum du spectre des vitesses, si l'on négligeait la variation avec x du numérateur et de l'autre terme du dénominateur.

Les deux flèches notées a et a' correspondent aux minima du premier terme

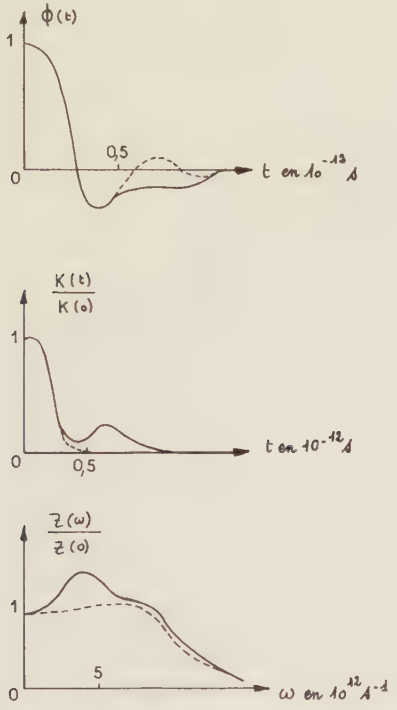


Fig. 5. En traits pleins, les trois fonctions caractérisant le comportement de la vitesse d'un atome d'argon simulé par Rahman[2]):

$\Phi(t)$ = fonction d'autocorrélation; $\dfrac{\mathrm{d}\Phi(t)}{\mathrm{d}t} = -\int_0^t K(t-\tau)\,\Phi(\tau)\,\mathrm{d}\tau$

$K(t)$ = fonction de mémoire

$Z(\omega)$ = spectre de fréquence; $Z(\omega) = \int_0^\infty \Phi(t)\cos\omega t\,\mathrm{d}t$

En pointillés on a reproduit les résultats obtenus par Bjorkman[9]) en supprimant le rehaussement de $K(t)$ qui apparaît pour la courbe de Rahman[2]) pour $t > 0{,}4 \cdot 10^{-12}$ s.

de D et la flèche notée b correspond au minimum du second terme. De plus la hauteur de ces flèches correspond à la valeur de $z(x)$ pour ces fréquences particulières. On a de plus comparé la position de ces fréquences et l'intensité spectrale qui leur correspond lorsque l'on passe du cas où $\mu = \infty$ (cage immobile et indéformable) au cas où $\mu = 1{,}6$ qui correspond au modèle utilisé dans ce travail pour représenter l'argon liquide. On constate sur la figure 4 que la fréquence ω_b augmente lorsque μ diminue et qu'elle correspond bien à l'épaulement qui a été interprété ci-dessus comme le vestige de la fréquence d'oscillation dans la cage. Par contre la fréquence ω_a est nulle pour $\mu = \infty$, mais devient finie (en restant inférieure à ω_b) lorsque μ diminue jusqu'à la valeur 1,6 déterminée par les considérations ci-dessus. Elle correspond alors à peu près à la fréquence du maximum du spectre des vitesses. Il n'est donc pas possible d'interpréter l'origine de ce maximum proche de ω_a comme un effet individuel d'oscillation dans une cage puisque cette oscillation devrait également exister pour $\mu = \infty$.

Par ailleurs Bjorkman [9]) a effectué une étude numérique de la morphologie des tracés des courbes relatives à $\Phi(t)$, $K(t)$ et $Z(\omega)$. Il montre en particulier, comme on peut le constater sur la figure 5, que la plateau observé par Rahman [2]) dans la courbe représentative de $\Phi(t)$ est bien responsable du maximum de $Z(\omega)$ pour $\omega = \omega_a$. En effet, si on remplace ce plateau par une oscillation amortie (courbe en pointillés sur la figure 5), le maximum en question disparaît et seul subsiste dans le profil spectral $Z(\omega)$, l'épaulement ω_b. Il a alors été suggéré [9]) que la présence de ce plateau dans le tracé de $\Phi(t)$ pourrait être lié à l'existence de mouvements collectifs dans le liquide. Nous pensons qu'une telle liaison est mise en évidence de façon théorique dans le présent travail puisque ce plateau n'existe pas lorsqu'on considère que l'atome a se déplace dans une cage fixe et indéformable. En introduisant ici la possibilité, pour l'entourage de l'atome a, d'échanger irréversiblement de la quantité de mouvement avec l'atome a lui-même (cf. équation (6)) on a, par là même, représenté un mouvement collectivement ordonné de l'atome a et des autres atomes du liquide. Cet effet est d'ailleurs traduit par la non nullité de la fonction $f(t)$ (équation (5)), qui rend compte du transfert de quantité de mouvement entre les deux systèmes en présence. Il est alors naturel qu'une des conséquences spectrales de la présence de cet effet collectif soit l'importance accrue des basses fréquences (par exemple ω_a (cf. figure 4)) dans l'analyse de Fourier de $\Phi(t)$.

Il est à noter à ce sujet que dans le modèle de l'oscillateur itinérant [6]), on remplace une de ces équations par l'équation de Langevin attachée au mouvement du centre de gravité des oscillations de l'atome a, ce qui a pour effet de faire disparaître le maximum à la fréquence ω_a attaché au mouvement collectif (cf. figure 3).

4.2. Cas du sodium liquide. L'intérêt de ce liquide provient du fait qu'il existe une évaluation d'origine expérimentale du spectre de fréquence

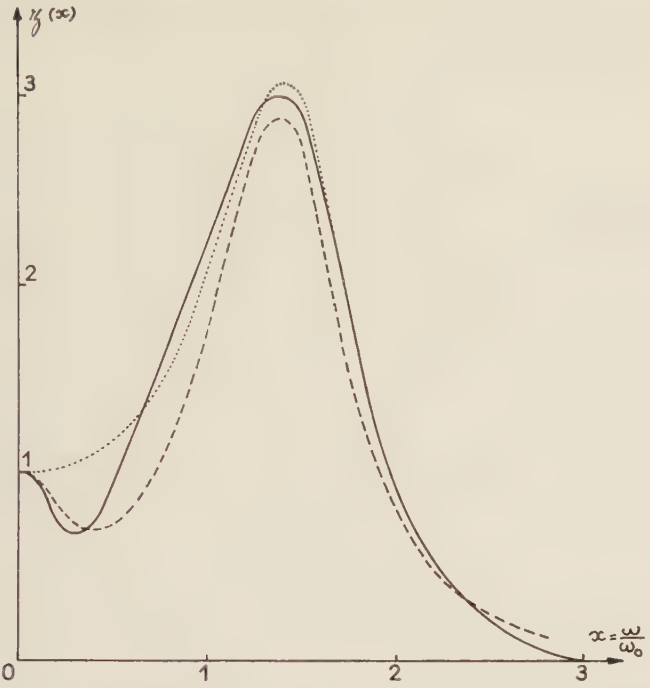


Fig. 6. Le spectre des vitesses d'un atome de sodium dans le sodium liquide:
——— résultat de la diffusion de neutrons[10]);
– – – – – résultat du présent travail lorsque les paramètres qui y interviennent ont les valeurs: $\omega_0 = 14.10^{12}\ s^{-1}$; $\mu = 6$; $\epsilon^* = 1{,}6$; $x_2 = 2{,}3$ et $x_1 = \sqrt{3}$;
..... résultat du modèle de l'oscillateur itinérant[6]).

$Z(\omega)$ de la fonction de corrélation $\Phi(t)$ de la vitesse d'un atome dans le sodium liquide. Ce spectre a été obtenu [10]) par mesure de diffusion de neutrons et est reproduit en trait plein sur la figure 6.

La connaissance du coefficient de self-diffusion dans le sodium liquide, soit: $D = 4{,}3.10^{-5}$ cm^2/s à 373 K permet de fixer ω_2 puisque, d'après (23), on a:

$$\omega_2 = \frac{1}{\beta m D} = 32.10^{12}\ s^{-1}.$$

Le paramètre ϵ^* peut être évalué de façon approximative en notant que la largeur du massif central du spectre lui est pratiquement proportionnelle.

En ce qui concerne le "nombre de coordination dynamique" μ, nous remarquerons que d'après l'expression (20) du spectre réduit $z(x)$, il vient:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_{x=0} = 2\left[2 + \epsilon^* \frac{x_1}{x_2} - \left(\frac{\mu + 1}{x_2}\right)^2\right].$$

Ceci montre que pour les valeurs de μ supérieures à:

$$x_2 \sqrt{2 + \epsilon^* \frac{x_1}{x_2}} - 1$$

la dérivée à l'origine du spectre est négative comme cela se produit sur le spectre expérimental.

On a trouvé que pour $\epsilon^* = 1{,}6$; $\mu = 6$; $x_2 = 2{,}3$ et $\omega_0 = 14.10^{12}\ s^{-1}$ (compatible avec la valeur de ω_2 puisque:

$$\omega_0 = \omega_2 x_2^{-1} = 32.10^{12}/2{,}3 \simeq 14.10^{12}\ s^{-1})$$

le spectre calculé, porté en tirets sur la figure 6, reproduit bien le spectre expérimental.

L'interprétation de l'allure de ce spectre dans le cadre de notre calcul est immédiate. Le fait même d'être amené à choisir pour le nombre de coordination dynamique la valeur $\mu = 6$ montre que le sodium liquide possède une rigidité de cage plus élevée que l'argon. C'est ce qu'avait déjà noté Egelstaff [4]) au vu de l'existence du pic central bien marqué, qui est attribué à la fréquence d'oscillation des atomes de sodium dans leurs cages. Par ailleurs la décroissance initiale de $Z(\omega)$, à partir de $Z(0)$, suivie d'un maximum montre bien que les effets collectifs dans le sodium liquide ont beaucoup moins d'importance que dans l'argon liquide, au moins pour les conditions physiques choisies pour ces liquides.

5. *Conclusion.* On vient d'étudier avec quelque détail le spectre de la fonction de corrélation du vecteur vitesse d'un atome dans deux cas physiques précis, argon liquide et sodium liquide, et ceci pour des conditions de densités et de températures bien déterminées. Ces deux profils apparaissent en fait comme des échantillons d'un réseau de courbes représentant la relation (20), qui définit $z = z(x)$, $(x = \omega/\omega_0)$, pour diverses valeurs numériques des quatre paramètres ω_1, ω_2, ϵ^* et μ. Le passage du spectre de l'argon liquide à celui du sodium liquide peut se faire en conservant pratiquement les mêmes valeurs pour les trois premiers de ces paramètres, en faisant varier l'autre de $\mu = 1{,}6$ à $\mu = 6$ et en effectuant le changement d'échelle horizontale passant de ω/ω_0 (Ar) à ω/ω_0(Na). La figure 7 généralise ce point de vue et montre les divers profils spectraux résultant d'une variation du paramètre μ depuis $\mu = 0$ (cas hypothétique d'un couplage entre a et B par l'intermédiaire d'un ensemble A d'atomes de masse nulle) jusqu'à $\mu = \infty$ (atomes voisins de masse infinie, c'est à dire modèle traité dans I).

La différence entre les courbes spectrales caractérisant Ar et Na peut, à la lumière de la discussion qui a été faite précédemment, recevoir une interprétation physique simple puisqu'une telle interprétation doit avant tout justifier les valeurs du paramètre μ dans ces deux cas. En effet, μ a été intro-

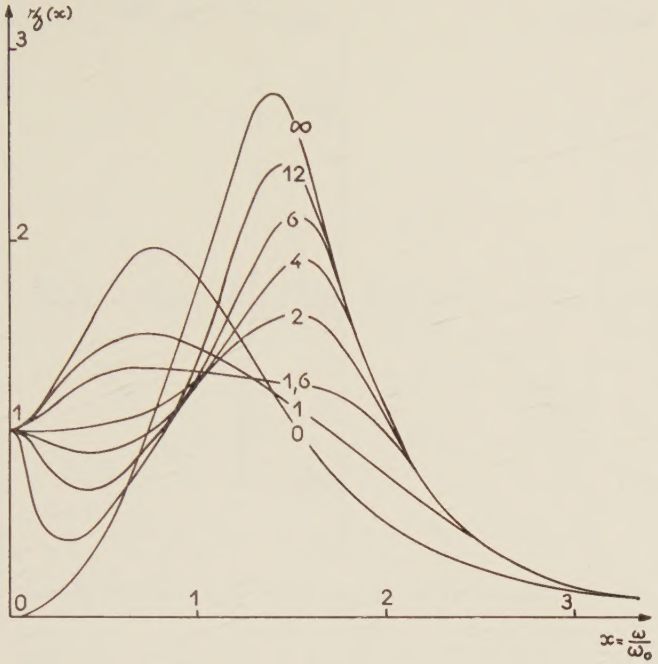


Fig. 7. Spectres de fréquence réduits de la vitesse d'un atome d'un liquide simple obtenus dans le présent travail (équation (20)) pour $x_1 = \sqrt{3}$, $x_2 = 2$ et $\epsilon^* = 2$. Ces spectres sont paramétrés en μ (nombre de coordination dynamique du liquide).
Le cas de l'argon liquide [2]) correspond à: $\mu \simeq 1{,}6$ et $\omega_0 \simeq 4.10^{12}$ s^{-1}.
Le cas du sodium liquide [10]) correspond à: $\mu \simeq 6$ et $\omega_0 \simeq 14.10^{12}$ s^{-1}.

duit dans le calcul comme le nombre de coordination dynamique, c'est à dire le nombre d'atomes de la cage mis en mouvement par le mouvement de l'atome central a lui-même. La présente interprétation ($\mu = 1{,}6$ pour Ar et $\mu = 6$ pour Na) revient donc, comme il a été dit plus haut, à affecter à la cage de sodium une rigidité plus grande que celle de la cage d'argon. On peut suggérer une explication qualitative de ces caractéristiques en introduisant les potentiels binaires $u_{\mathrm{Ar-Ar}}(r)$ pour les couples Ar–Ar et $u_{\mathrm{Na-Na}}(r)$ pour les couples Na–Na, et en examinant l'allure de la variation de ce potentiel pour une distance égale à la distance intermoléculaire moyenne dans le liquide soit $a = 4{,}09$ Å pour Ar et $a = 3{,}87$ Å pour Na. La figure 8 montre que $(\mathrm{d}u_{\mathrm{Na-Na}}/\mathrm{d}r)_{r=a}$ est grand et négatif, alors que la quantité analogue pour Ar–Ar est, en comparaison, voisine de zéro. Il en résulte qu'un déplacement même faible d'un atome Na devra se répercuter presque immédiatement sur les atomes voisins vers lesquels le premier atome se déplace. La masse effectivement attachée à ce petit déplacement sera donc plus élevée que pour un déplacement analogue d'un atome Ar dont le couplage avec ses voisins est beaucoup moins rigide, ce qui correspond à une masse totale mise en jeu beaucoup plus faible.

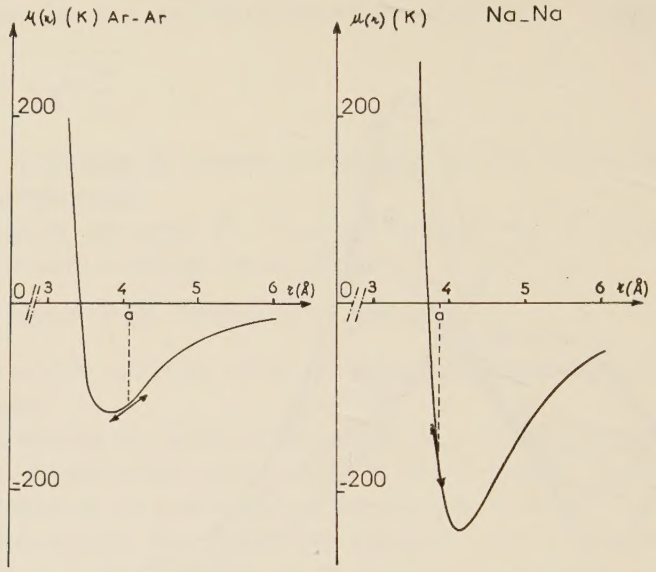


Fig. 8. Potentiel d'interaction binaire de Lennard–Jones:

$$u(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

pour deux atomes d'argon: $\epsilon = 120$ K et $\sigma = 3{,}40$ Å
et pour deux de sodium: $\epsilon = 244$ K et $\sigma = 3{,}72$ Å.

Nota: Pour le sodium on a négligé l'influence des électrons de conduction sur la forme du potentiel interatomique. Pour plus de détail à ce sujet on pourra se référer à Egelstaff[4]).

En conclusion, la théorie qui vient d'être exposée, permet de prévoir une variation du profil du spectre des vitesses avec la densité et la température par l'intermédiaire des variations des paramètres ω_0, ω_1, ω_2, ϵ^* et μ en fonction de ces deux variables thermodynamiques.

BIBLIOGRAPHIE

1) Bonamy, L. et Galatry, L., Physica **46** (1970) 133.
2) Rahman, A., Phys. Rev. **136** (1964) A405.
3) Zwanzig, R., J. chem. Phys. **33** (1960) 1338.
4) Egelstaff, P. A., An Introduction to the Liquid State, Academic Press (London, 1967).
5) Rice, S. A. and Gray, P., The statistical Mechanics of Simple Liquids, Interscience Publ., Wiley (New York, 1965).
6) Sears, V. F., Proc. Phys. Soc. **86** (1965) 953.
7) Berne, B. J., Boon, J. P. and Rice, S. A., J. chem. Phys. **45** (1966) 1086.
8) Boon, J. P. and Rice, S. A., J. chem. Phys. **47** (1967) 2480.
9) Bjorkman, G., Cité par: Singwi, K. S. and Sjölander, A., Phys. Rev. **119** (1960) 863.
10) Egelstaff, P. A., Rep. Progr. Phys. **29** (1966) 333.